

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-151913

(43)Date of publication of application : 31.05.1994

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 04-305241

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 16.11.1992

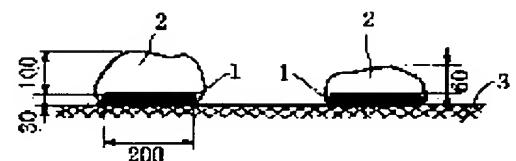
(72)Inventor : SAWAYAMA IPPEI  
MIMURA TOSHIHIKO

## (54) ELECTRODE FORMATION METHOD

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide an electrode formation method for forming at a low cost an electrode which is high in adhesion, so, high in reliability, and besides low in resistance.

**CONSTITUTION:** This is an electrode formation method for forming an electrode in specified shape, consisting of a lower conductive layer 1 and an upper conductive layer 2, on a transparent electrode 3. First, the lower electrode 1 in the specified shape is made, using conductive ink, and next the upper conductive layer 2 of solder composition is made on the lower conductive layer 1. Moreover, this is an electrode formation method for forming an electrode, where a lower conductive layer in specified shape and a metallic member are stacked, on a transparent electrode. First, the lower conductive layer 1 is formed on the transparent electrode, using conductive ink, subsequently, the solder face of the metallic member consisting of the two-layer structure of solder and a metal other than solder is put on the lower conductive layer 1, and is heated to fuse the solder, and then it is cooled to stick the metallic member fast onto the lower conductive layer 1.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-151913

(43)公開日 平成6年(1994)5月31日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 01 L 31/04

識別記号 庁内整理番号

7376-4M

F I

H 01 L 31/ 04

技術表示箇所

M

審査請求 未請求 請求項の数10(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-305241

(22)出願日 平成4年(1992)11月16日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 沢山 一平

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 三村 敏彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

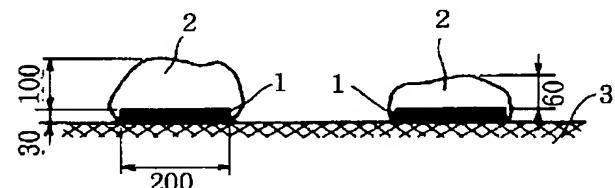
(74)代理人 弁理士 福森 久夫

(54)【発明の名称】 電極形成法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、密着性が高くそれ故信頼性が高く、しかも低抵抗な電極を低成本で形成する電極形成法を提供することを目的とする。

【構成】 透明電極上に、下部導電層と上部導電層とかなる所定の形状の電極を形成する電極形成法であつて、所定の形状の下部導電層を導電性インクを用いて形成し、次いで該下部導電層上にハンダ組成の上部導電層を形成する事を特徴とする。また、透明電極上に、所定の形状の下部導電層と金属部材とを積層した電極を形成する電極形成法であつて、透明電極上に導電性インクを用いて前記下部導電層を形成し、続いてハンダとハンダ以外の金属との2層構造からなる金属部材のハンダ面を、前記下部導電層に重ね合わせて加熱し、ハンダを溶融させた後冷却して前記下部導電層上に前記金属部材を密着させることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明電極上に、下部導電層と上部導電層とからなる所定の形状の電極を形成する電極形成法であって、所定の形状の下部導電層を導電性インクを用いて形成し、次いで該下部導電層上にハンダ組成の上部導電層を形成する事を特徴とする電極形成法。

【請求項2】 前記下部導電層は2層の導電層の積層からなり、前記透明電極と密着性の高い導電性インクを用いて第1の導電層を形成し、次いでハンダに対する濡れ性が高くしかも密着性の高い導電性インクを用いて第2の導電層を形成することを特徴とする請求項1に記載の電極形成法。

【請求項3】 前記透明電極と密着性の高い導電性インクはエポキシ樹脂をバインダーとするものであり、前記ハンダに対する濡れ性が高くしかも密着性の高い導電性インクはフェノール樹脂をバインダーとすることを特徴とする請求項2に記載の電極形成法。

【請求項4】 前記下部導電層は、オフセット印刷法により形成されることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の電極形成法。

【請求項5】 前記上部導電層は、ハンダクリームのスクリーン印刷法により形成されることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の電極形成法。

【請求項6】 前記上部導電層は、溶融ハンダ浴浸漬法を用いて形成されることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の電極形成法。

【請求項7】 透明電極上に、所定の形状の下部導電層と金属部材とを積層した電極を形成する電極形成法であって、透明電極上に導電性インクを用いて前記下部導電層を形成し、続いてハンダとハンダ以外の金属との2層構造からなる金属部材のハンダ面を、前記下部導電層に重ね合わせて加熱し、ハンダを溶融させた後冷却して前記下部導電層上に前記金属部材を密着させることを特徴とする電極形成法。

【請求項8】 前記金属部材は、金属線にハンダを積層したことを特徴とする請求項7に記載の電極形成法。

【請求項9】 前記金属部材は、離型性を有した支持体上に形成された金属部材であり、該支持体上にハンダ以外の金属、その上にハンダが積層されたものであることを特徴とする請求項7に記載の電極形成法。

【請求項10】 前記導電性インクは、導電性フィラーとして、銅、金、銀、Ni、カーボンの内少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の電極形成法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電極形成法に係わり、特に太陽電池や液晶パネル面等に形成された透明電極上に低抵抗の微細な集電電極を形成する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、太陽電池等の透明電極上に集電の為の電極形成する方法としては、導電性インクペーストを透明電極上に塗布形成するスクリーン印刷法の他、高精細電極形成用として電着法や蒸着法等がある。しかし、スクリーン印刷法により、銀や銅やカーボン粉末を含有する導電性インクを用いて電極を形成する場合、電極材料の比抵抗が大きいため抵抗の低い電極を形成するためには、電極巾を広くまた本数が増さざるを得なかつた。その結果、透明電極としてのシャドウロスが増え、太陽電池においては発明有効面積が減少し、集電効率を低下させてしまうという問題があった。

【0003】 一方、高精細電極を作る方法としては、前述したように電着法や蒸着法を用い金属電極を直接透明電極上に形成し、フォトエッチング技術により高精細な電極形成する方法がある。しかし、これらの方法では①プロセスコストが高い、②湿式処理併用による信頼性が低下する等の問題がある。

## 【0004】

【0004】 【発明が解決しようとしている課題】 本発明は、かかる現状に鑑み、密着性が高くそれ故信頼性が高く、しかも低抵抗な電極を低成本で形成する電極形成法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の電極形成法は、透明電極上に、下部導電層と上部導電層とからなる所定の形状の電極を形成する電極形成法であって、所定の形状の下部導電層を導電性インクを用いて形成し、次いで該下部導電層上にハンダ組成の上部導電層を形成する事を特徴とする。

【0006】 又、本発明の好ましい形態は、前記下部導電層は2層の導電層からなり、第1の導電層をエポキシ樹脂をバインダーとする導電性インクを用いて形成し、次いで第2の導電層をフェノール樹脂をバインダーとする導電性インクを前記第1の導電層上に形成することにある。さらに、前記下部導電層は、オフセット印刷法により形成され、前記上部導電層は、ハンダクリームのスクリーン印刷法または溶融ハンダ浴浸漬法により形成されることが好ましい。

【0007】 更に加えて本発明の電極形成法は、透明電極上に、所定の形状の下部導電層と金属部材とを積層した電極を形成する電極形成法であって、透明電極上に導電性インクを用いて下部導電層を形成し、続いてハンダとハンダ以外の金属との2層構造からなる金属部材のハンダ面を、前記下部導電層に重ね合わせて加熱し、ハンダを溶融させた後冷却して前記下部導電層上に前記金属部材を密着させることを特徴とする。

## 【0008】

【作用】 本発明の電極形成法は、微細なパターンの下部導電層の上に、比抵抗の小さい上部導電層を精度良くし

かも容易に形成できるため、高精細の低抵抗電極を低成本に製造することが可能となる。本発明の下部導電層は、例えは金、銀、銅、Ni、C等の金属微粉末と有機樹脂バインダーとからなる導性電インクを、例えはスクリーン印刷法等の印刷方式によりITO(I<sub>n</sub>:O<sub>x</sub>)やITO(I<sub>n</sub>:O<sub>x</sub>+SnO<sub>x</sub>)等の透明電極上に所望の形状に形成し、その後乾燥等の処理を行って得られる。

【0009】本発明では、最終の電極の幅は後述の様に下部導電層の幅により決まるため、下部導電層は極力細くする事が好ましい。したがって、高精細に形成するには、通常良く用いられているスクリーン印刷方式に比べてオフセット印刷方式が好ましい。オフセット方式はスクリーン印刷方式に比べて、転写されるインク膜厚が薄くなることが欠点であるが、本方式では比抵抗の小さい金属を厚く上部導電層として設ける為、オフセット方式の欠点である厚みの問題が解決される。

【0010】本発明の上部導電層の材料としては、ハンダが用いられる。下部導電層上には、上部導電層を形成する方法としては、下部導電層を形成した後、溶融ハンダ槽に浸漬して形成する方法がある。また、クリームハンダ等をスクリーン印刷法により、下部導電層上に所望の量を転写し、このクリームハンダを加熱溶融後再凝固させて上部導電層を形成する方法がある。この方法は、均一な厚さの上部導電層を形成できることからより好ましい方法である。

【0011】ハンダ材料を用いることにより、ハンダ材料はITOやITO等の透明電極上では、全く濡れずにはじくため、下部導電層のみに密着良く形成する事が可能となる。以上述べたように、下部導電層をうすく高精細に形成し、次いで上部導電層を所望の厚さを得る事で、透明電極上に高精細で抵抗の電極を安価に形成する事が可能となる。

【0012】本発明の電極形成法において、下部導電層を2層構造とすることにより、下地の透明電極及び上部導電層との密着性がより高くなり、一層優れた耐屈曲性・信頼性の電極を形成する事が可能となる。本発明の下部導電層の第1の導電層を形成に用いられる材料としては、透明電極ITOやITO層に良好な密着性を有するものであり、例えはエポキシ樹脂をバインダーと用い、これに金、銀、銅カーボン等の微粉末等の導電性フィラーを混合した導電性インクが好適に用いられる。該第1の導電層は密着性の付与に必要な層であり、高精細の電極が得るために、インクの厚さとしては例えは10μm前後の極力薄い方が好ましく。

【0013】下部導電層の第2の導電層の材料は、ハンダとの濡れ性が高く、且つ高い密着性を有する材料が用いられ、例えはフェノール樹脂をバインダーとし、金、銀、銅等の微粉末の導電性フィラーとを混合した導電性インクが好適に用いられる。第2の導電層の主目的は上部導電層であるハンダ層に対する良好な濡れ性、密着性

を与えるためのものであり、第1の導電層と同様に極力薄く形成する事が高精細、抵抗電極を形成する上で有効であり、その膜厚は10μm前後が好ましい。

【0014】本発明に他の電極形成法によれば、透明電極上に導電インクにて所望の形状の下部導電層を形成した後、ハンダと他の金属の2層構造よりなる金属部材のハンダ面を下部導電層に重ね合わせ、ハンダ層を加熱手段で加熱溶解することにより下部導電層、ハンダ、ハンダ以外の金属の3層からなる電極を作製でき、抵抗の極めて低い電極を安価に提供することができる。

【0015】下部導電層は、ハンダに良好な密着性を与える導電性フィラー（例えは、銅、金、銀、Ni、C）を分散した導電性インクを用いてスクリーン印刷法等で所望の形状に形成される。下部導電層の厚さはハンダへの密着性を与えるものであり、高精細の形状を形成するために10μm前後の厚さが好ましい。金属部材に用いられる金属は、適宜のものが用いられるが、ハンダより比抵抗の低い金属（例えは、銅、金、銀、Ni等）が好ましく、該金属の厚さは電極部材の主体を成すもので、所望の厚さが選択される。

【0016】金属部材のハンダは、下部導電層と金属部材を固着させるためのものであり、そのため膜厚としては、10μm前後が好ましい。ハンダ面と下部導電層とを対向する様に重ね合わせた後、加熱してハンダを溶解し下部導電層と金属部材とを固着させるための加熱手段としては、通常の方法が可能であるが、特にリフロー炉、ベーパーフェイズ炉、遠赤外線炉等が好ましい。

【0017】金属部材としては、例えは、金属細線にハンダを積層したものが用いられ、その作製方法は、溶融ハンダ浴中に金属細線を浸漬する方法や、ハンダメッキする方法等が用いられる。更に本発明において、離型性を有した支持体上に、ハンダ以外の金属とハンダとからなる金属部材を所望の形状に形成し、ハンダの層を下部導電層に重ね合わせ、加熱手段によりハンダを加熱溶融し再び凝固させた後支持体を剥離して電極を形成してもよい。支持体としては、例えはステンレス、チタン等が用いられ、金属部材の形成方法としては、例えは印刷法やフォトファブリケーション法が用いられる。尚、低抵抗金属を離型材表面に形成する形成方法は電着法が安価であり好ましい。低抵抗金属表面にハンダを形成する方法としては、電着法、ハンダ溶融法、クリームハンダ供給法等何れの方法も用いることができる。

【0018】以上の方法により、低抵抗金属を主体とした非常に低抵抗の電極が、安価でかつ、高い信頼性を有して作成する事が可能となる。

### 【0019】 【実施例】

(実施例1) 本発明の第1の実施例を図1に示す。図1において、1は下部導電層、2は上部導電層、3はp-i-n型光電変換層上に形成されたITO(I<sub>n</sub>:O<sub>x</sub>)の透明

導電膜である。

【0020】ステンレス基体上に、公知のプラズマCVD法によりn層、i層、p層を形成後、公知の真空蒸着法により透明導電層3を形成した。続いて、下部導電層1は、銀ペーストインク(Dupont社製No.5007)を用い、スクリーン印刷法をにより塗布し、乾燥して、厚さ30μm、線巾200μmの下部導電層を形成した。形成したラインの線巾は200μmと比較的幅広のラインである。

【0021】次に、Pb:Sn=40:60の共晶ハンダ材料を260℃に加熱・溶融したハンダ浴に2秒間浸漬し、下部導電層上に上部導電層を形成した。ハンダ厚さは100μmと60μmとばらついたものの、下部導電層の上だけに200μm幅のラインが形成され、透明導電層上には全く形成されなかった。以上により、低抵抗の集電電極が形成され、上部導電層のない従来の太陽電池に比べ、直列抵抗が20%低下し、変換効率が1.0%向上した。

【0022】(実施例2)本発明の上部実施例を図2に示す。本実施例では、図2(a)に示すように、透明導電膜ITO(SnO<sub>2</sub>+In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)3上にオフセット印刷法(日本紙パルプ商事製の単色校正印刷機)により、銅ペーストインク(奥野製薬社製DS-4160)を転写形成したものである。この場合、線巾50μmと非常に細い線幅の下部導電層1を形成することができた。

【0023】続いて、下部導電層上に、スクリーン印刷機を用いてクリームハンダペースト(日本半田工業株式会社製AX-562)を印刷した。図2(b)に示したように、クリームハンダは、下部導電層の各々のライン上に、一定量ずつ、厚さ50μm、幅100μmとなるように上部導電層を印刷した。尚、インク量は印刷条件(版、インク量)で高精度に適宜選択できるため、実施例1で述べた溶融法に比べて膜厚等の制御性が高いものである。

\*

\* 【0024】次に、図2(c)はクリームハンダを遠赤外線で加熱(220℃-30秒)溶融した後、凝固した状態を示すものである。ハンダ形状は図に見られる様に50μm幅で100μm厚が精度良く形成された。更に、図2(b)で見られる様に、上部導電層が下部導電層と離れていても、ITOの表面にハンダが全く濡れない為、下部導電層として形成した銅ペーストインクパターン上だけにハンダは集合し、上部導電層が形成される。

【0025】以上述べたように本実施例の方法により、高精細で、導体抵抗が低くて、安定した回路が形成されることが確認された。

(実施例3)図3は、下部導電層を2層構造とした本発明の代表的な実施例の形態を示している。図3(a)において、11はエポキシ樹脂をバインダーとした銅インク(タツタ電線社No.6754)を用いて形成した下部導電層の第1導電層である。12はフェノール樹脂をバインダーにした銅インク(タツタ電線社製No.SP6646)を用いて形成した第2の導電層である。各々の厚さは共に10μm、線幅は60μmとし、高精細で薄い下部導電層のラインを形成した。

【0026】図3(b)において、2'はクリームハンダ材料(日本半田工業社製AX-562)を用い、印刷法にて形成した層である。図3(c)は、クリームハンダ材料2'を加熱硬化したものであり、ハンダは硬化時に下部導電層上に集まり、細線60μm巾で抵抗の電極が密着性良好で形成された。

【0027】比較としてフェノール樹脂ベースの銅インクを透明電極上に直接形成し、次いで、クリームハンダを同様に印刷塗布硬化させたサンプルを折り曲げテストにより、密着性テストを行なった結果を表1に示す。

#### 【0028】

#### 【表1】

下部導電層	180度折り曲げテスト
フェノール樹脂ベース銅インク	2回で剥離
実施例3	10回でも剥離せず

また、エポキシ樹脂ベース銅インクのみで次いでハンダペーストを形成したサンプルとのハンダ濡れ性・密着性テストを行なった結果を表2で示す。

#### 【0029】

#### 【表2】

下部導電層	ハンダの銅層への濡れ性	密着テスト (銅ペースト/透明電極間)
エポキシ樹脂ベースインク	50~30%	10回でも剥離せず*
実施例3	100%	10回以上でも剥離せず*

表1及び2から明らかなように、本実施例の電極形成法により、より密着性の高い電極が作製できることが分かった。

【0030】なお、従来例として銀ペースト(DuPont社製No.5007)だけを用いて、印刷法により電極を形成した場合を図8に示す。低抵抗の電極を得るために、線幅が太くなり細線の電極が得られなくなることが分かる。

(実施例4) 図4は、本発明の他の実施例であり、図4において、11及び12はそれぞれカーボンインク(エマーソンカミング社製CT-5079)及び銅インク(三井金属社製S-5000-3)を用いて実施例31と同様にして形成した下部導電層の第1及び第2導電層である。下部導電層形成後、260°Cの溶融ハンダ浴に浸漬し、上部導電層を形成した。この方法では、図に示すように、下部導電層幅の電極が形成されたが、ハンダの厚さはクリームハンダ印刷法に比べてバラツキが大きいことが分かった。

【0031】(実施例5) 図5は本発明の第5の実施例を示している。図5(a)に示すように、透明電極ITO上に、銅ペーストインク(奥野製薬社製DS-4160)をスクリーン印刷法により、厚さ10μm、巾100μmの下部導電層を形成した。一方図5(b)は、直径100μmの銅線21に約10μmのハンダ22(Pb:Sn=40:60の共晶ハンダ)を溶融法により形成した金属部材である。

【0032】図5(c)に示す様に、下部導電層上に金属部材2を乗せ、次いで遠赤外線で260°C、30秒加熱し、共晶ハンダ22を、加熱溶融することにより、下部導電層にハンダが濡れ、下部導電層上に銅線が密着良く結合された。

(実施例6) 図6は本発明の第6の実施例を示している。

【0033】図6(a)に示すように、透明電極ITO上に、銀ペーストイントインク(DuPont社製No.5007)を用い、スクリーン印刷法により10μm厚で60μm巾の下部導電層を形成した。一方金属部材は、図6(b)に示すように、ステンレス支持体4にフォトレジスト5(デュポン社製リストン3600)を用いて、下地銀ペーストライン60μm幅への合わせ精度を容易にするために40μmの開口を有する回路を形成した。次に硫酸銅めっき液を用いた銅電着法により40μm厚の

銅パターン21を形成し、ついでハンダ電着法(フッ化10浴タイプハンダめつき液)により、10μm厚のハンダ層22を形成した。

【0034】次いで図6(c)に示す様に、ハンダ層22を銀パターン層(下部導電層)1に対向させ、ベーパーフェイズ炉(フロリナートFC-70)により、ハンダ層22を溶解させた。ハンダを冷却し凝固させて銀パターンと密着させた後、ステンレス支持体4とフォトレジスト5を引き剥した(図6(d))。ハンダ22を介して下部導電層1上に銅パターン21が良好に接続していることが確認された。

【0035】図7(a)には、本実施例で、下部導電層1と金属部材2がズレて形成された状態で転写形成された場合を示している。しかし、本発明ではこの様な場合更に再加熱することにより、ハンダ22は再溶融し再凝固する時、ハンダの張力により、銅パターン21は下部銅電層1のパターンの中央に固着されることが確認された。

【0036】以上から明らかなとおり、本実施例の電極形成法は透明電極のシャドウロスを減少し、更に、銅パターンの高い接続信頼性が得られることが分かる。以上述べた実施例は、本発明の一部を例示したにすぎず、本発明がこれら実施例に限定されることは言うまでもない。例えば本発明から、透明電極上に形成した下部導電層にもハンダ層を形成することができる。下部導電層上にもハンダ層を形成することにより、例えば銅のように酸化し易い導電性フィラーを用いた場合、フィラーの酸化を防ぎより密着性の高い電極を形成することができる。この場合ハンダを形成する方法としては、ハンダ供給の何れの方法も使用できるが、ハンダ溶融法、クリームハンダ法等が簡便である。

【0037】

【発明の効果】以上、説明した様に本発明によれば、ITOやITO等の透明電極の上に低抵抗で高精細な電極が安価に、かつ、高い信頼性を有して作製する事が可能になった。また、本発明の考え方を利用すれば、フレキシブルプリント板(ポリイミドetc)へ直接回路が高精細に形成される事も可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の電極形成法を説明する模式図。

【図2】本発明の実施例2の電極形成法を説明する模式

図。

【図3】本発明の実施例3の電極形成法を説明する模式図。

【図4】本発明の実施例4の電極形成法を説明する模式図。

【図5】本発明の実施例5の電極形成法を説明する模式図。

【図6】本発明の実施例6の電極形成法を説明する模式図。

【図7】本発明の実施例6の電極形成法を説明する模式図。

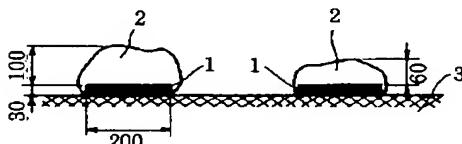
【図8】従来の電極形成法を説明する模式図。

\* 【符号の説明】

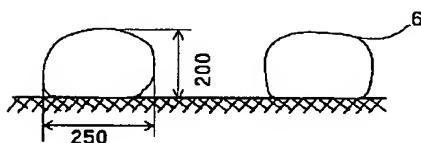
- 1 下部導電層
- 2 上部導電層（金属部材）
- 2' クリームハンダ
- 3 透明導電膜
- 4 支持体
- 5 レジスト
- 6 銀ペーストインク
- 11 下部導電層第1導電層
- 12 下部導電層第2導電層
- 21 ハンダ以外の金属
- 22 ハンダ。

\*

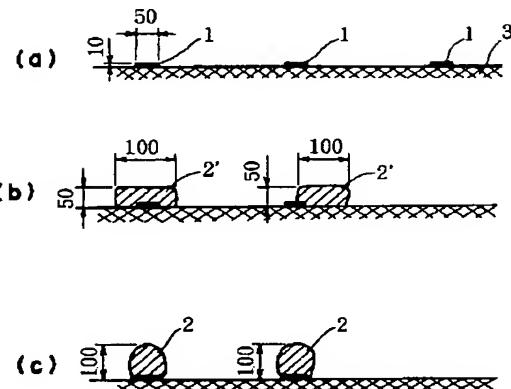
【図1】



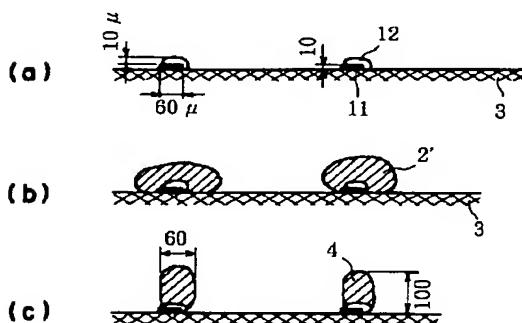
【図8】



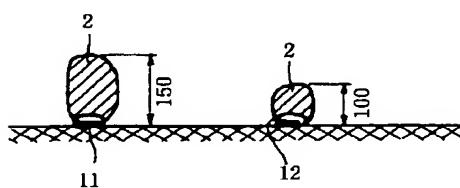
【図2】



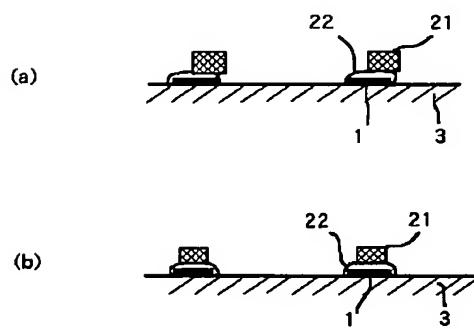
【図3】



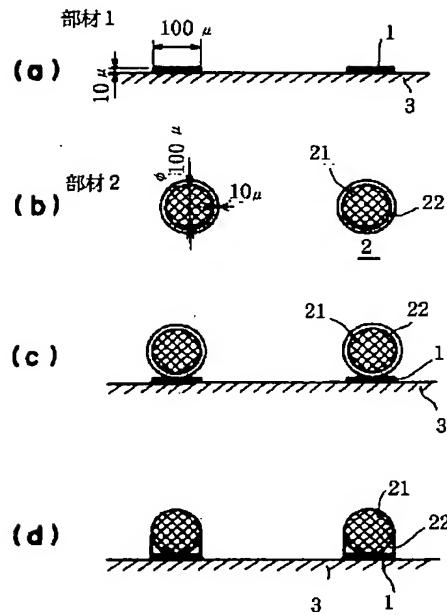
【図4】



【図7】



【図5】



【図6】

